

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-102175

(43)Date of publication of application : 15.04.1994

(51)Int.Cl.

G01N 21/31
G01N 21/27

(21)Application number : 04-249534

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI INSTR ENG CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.1992

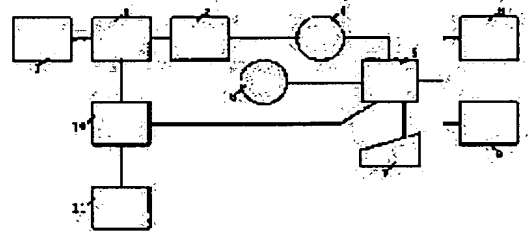
(72)Inventor : SAITO TAKAHIRO
SAWAKABU HITOSHI
FUKUDA MASATO
TOBE HAYATO

(54) ATOMIC ABSORPTION PHOTOMETER

(57)Abstract:

PURPOSE: To make an atomic absorption photometer to automatically execute an item to be remeasured during the course of a measurement sequence by making a computer to automatically discriminate the correctness of a used calibration curve and propriety of measured values in accordance with a set discriminating value and, in addition, to set the instruction of the operator of the photometer against measured results before starting measurement.

CONSTITUTION: Part of a sample 11 is taken to an atomizing section 2 by means of an automatic part-taking device 10 and atomized. A target wavelength is separated from the light emitted from a light source 1 by means of a spectroscope 3 and reaches a detector 4 after passing through the atomized sample. The detector 4 converts the light into electric signals and the signals are fetched to a computer 5. The computer 5 performs data processing on the signals in accordance with data processing conditions set from a keyboard 7 and outputs the data-processed results to a CRT display 8 or printer 9.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-102175

(43)公開日 平成6年(1994)4月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 1 N 21/31	A	7370-2 J		
21/27	F	7370-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-249534	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成4年(1992)9月18日	(71)出願人	000233240 日立計測エンジニアリング株式会社 茨城県勝田市堀口字長久保832番地2
		(72)発明者	斉藤 隆浩 茨城県勝田市堀口字長久保832番地2 日 立計測エンジニアリング株式会社内
		(72)発明者	沢株 均 茨城県勝田市堀口字長久保832番地2 日 立計測エンジニアリング株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小川 勝男

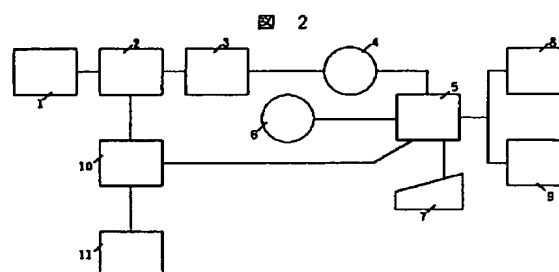
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 原子吸光光度計

(57)【要約】

【目的】使用検量線の良否判定や測定値の妥当性判定を、設定した判定値に従いコンピュータが自動的に行い、さらに、測定開始前に測定結果に対して測定者の要求する指示を設定することで、測定シーケンスの中で再測定事項も自動的に実行させること。

【構成】試料11は自動分取装置10により原子化部2に分取され原子化される。光源1より発せられた光は分光器3により目的波長に分光され、原子化された試料を透過して検知器4に到達し、透過光に比例した電気信号に変換されてコンピュータ5に取込まれる。コンピュータ5で取込まれたデータは、キーボード7で設定したデータ処理条件によりデータ処理が施され、CRT表示器8やプリンタ9へ出力される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】検量線を利用した自動測定において、作成した検量線の妥当性をチェックする機能として、作成した検量線の相関係数あるいは決定係数と目標値とを比較し、範囲外なら棄却点の検討を自動的にを行い検量線を残った測定点で再作成するか、再度、標準試料を測定する機能を持ち、指定した許容範囲内で検量線を使用することを特徴とする原子吸光光度計。

【請求項2】吸光度あるいは濃度の測定値有効範囲をあらかじめ設定し、測定値が範囲を外れた場合、自動的に試料の希釈もしくは濃縮を行い、測定値有効範囲内で測定し直す機能を備えたことを特徴とする原子吸光光度計。

【請求項3】ある試料を測定した後、既知濃度の試料を添加したものを測定し、添加した試料濃度が得られるかどうかで試料マトリクスの干渉の有無を判断し、干渉が認められる場合、試料を希釈して測定することで干渉を低減することを特徴とする原子吸光光度計。

【請求項4】一定測定間隔ごとに既知濃度の試料を測定し、測定値と既知濃度とを比較することで測定環境の変化を判断し、環境の変化が認められた場合、あらかじめ設定したシーケンスに従い自動測定を行うことを特徴とする原子吸光光度計。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、原子吸光光度計に係わり、特に水溶液中に溶解している微量金属元素を自動定量測定するのに好適な原子吸光光度計に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、原子吸光光度計の自動測定における再測定の判断基準は主に変動係数であり、特開昭58-37542号や特開昭63-222241号のように、同一試料の測定においてばらつきが認められる場合に試料を再測定している。検量線の良否や測定値について行う判定は、通常、エラーか否かの判定であり、計算可能な値であれば測定を続行する。そのため、測定に使用した検量線の良否や測定結果の妥当性の判断は測定後に測定者が行うことになる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、使用検量線の妥当性で、回収率 = $((z - x) / y) * 100 (\%)$

ただし、

x : 未知濃度試料 a の濃度

y : 既知濃度試料 b の濃度

z : 試料 a + 試料 b の濃度

4. 測定環境チェック

既知濃度のチェック試料を一定間隔ごとに測定し、測定値と試料調製時の濃度（あるいは初期測定時の測定値）とを比較する。その差違が許容範囲以上であった場合、測定環境の変化（経時変化による測定感度の変化、試料

* 当性の判定や測定範囲から外れた試料を再調製して行う測定は、一連の測定が終了してから行っていたため、自動測定といっても人為的操作が必要であった。

【0004】本発明は、測定開始前に測定結果に対して測定者の要求する指示を設定しておき、測定シーケンスの中で再測定事項も自動的に実行することが出来る原子吸光光度計を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、基本的課題解決手段として次のものを提案する。すなわち、測定元素の原子化法としてグラファイト炉等を用いた加熱炉と、前記加熱炉を制御する制御装置と測定値に対する処理を実行するコンピュータを備えた原子吸光光度計において、測定値の判定基準とその後

【0006】

【作用】

1. 検量線妥当性チェック

検量線の判定基準として、相関係数 r あるいは決定係数 r^2 の目標値を設定し、検量線作成時に算出した値と比較する。 r （あるいは r^2 ） \geq 目標値の場合、この検量線は妥当であると判断し、以後の測定に使用する。 r （あるいは r^2 ） $<$ 目標値の場合、予め設定した処理に従い、その主要因となる測定値を棄却して検量線を再作成するか再測定して検量線を再作成する。再度、目標値と比較して許容範囲内ならば測定を続行する。

【0007】2. 測定有効範囲チェック

未知試料測定時の測定値有効範囲として、作成検量線の濃度あるいは吸光度の範囲を指定し、測定値がその範囲を外れた場合、上限を越えたときは希釈処理を行い、下限を越えたときは濃縮処理を行って設定範囲内で測定を行うようにする。

【0008】3. 試料マトリクス干渉チェック

ある試料 a（濃度 x）を測定した後、既知濃度（濃度 y）の試料 b を添加したものを測定しその回収率を測定する。回収率が設定した許容範囲外の場合、試料マトリクスによる干渉があると判断し、試料 a を自動希釈後、再測定する。ここ

… (1)

溶媒の蒸散による濃度変化等）が認められたと判定し、測定開始時に設定された指示に従った処理を行い自動測定を継続させる。

【0009】

【実施例】以下に、本発明の一実施例を図面に基づき説明する。

【0010】まず、図2により原子吸光光度計の概要を説明する。

【0011】11は分析対象となる液体試料で、試料1

1は自動分取装置10により原子化部2に分取され原子化される。光源1より発せられた光は分光器3により目的波長に分光され、原子化された試料を透過して検知器4に到達し、透過光に比例した電気信号に変換されてコンピュータ5に取込まれる。コンピュータ5で取込まれたデータは、キーボード7で設定したデータ処理条件によりデータ処理が施され、CRT表示器8やプリンタ9へ出力される。データ処理の内容は試料11に含まれている測定元素の濃度の出力を最終目的とする。同時に、コンピュータ5は、キーボード7で設定した測定値の判定基準に従った処理を行い、試料の再測定、希釈・濃縮測定を行う。

【0012】また、6は分光器3を駆動する波長駆動モータである。

【0013】次に各判定方法及び処理フローを図3～図6によって説明する。

【0014】1. 検量線良否判定付測定(図3)

101: 検量線の判定基準として、相関係数 r (検量線が一次式の場合)あるいは決定係数 r^2 (検量線が二次式以上の場合)の目標値を設定する。同時に、目標値に達しない(範囲外)であった場合の処理(処理X1)及び再測定時も範囲外の場合に行う処理(処理X2)を設定する。例えば、相関係数 r の目標値が0.995、範囲外のときの処理を検量線から一番はずれている測定点の棄却(処理X1)とし、再評価でも範囲外のときは検量線再測定(処理X2)とする。

【0015】102: 作成した検量線の相関係数と目標値とを比較する。

【0016】 $r \geq 0.995$ の場合、この検量線は妥当であると判断し、以後の測定に使用するものとし、未知試料測定106に移行する。

【0017】103: $r < 0.995$ の場合、検量線から一番はずれている測定点を棄却して検量線を再作成する。

【0018】104: 検量線再評価。再度、目標値と比較して $r \geq 0.995$ となった場合、範囲内であると判断し、未知試料測定106に移行する。

【0019】105: $r < 0.995$ の場合、検量線を測定し直し検量線を再作成する。

【0020】106: 目標値を達成した検量線を使用し*40

ここで、回収率 = $((z' - x') / y) * 100$ (%) ... (2)

ただし、 x' : 希釈処理をした未知濃度試料aの濃度

y : 既知濃度試料bの濃度

z' : 希釈処理をした試料a+試料bの濃度

308: 回収率が許容範囲内にならない場合、異常サンプルとする。

【0037】309: 異常サンプルとなった場合、設定した指示に従い処理Yを実行する。

4. 測定環境変化判定付測定(図6)

401: チェックに用いる試料(濃度C0)の指定を行

* 未知試料を測定する。

【0021】103, 105は最初の範囲外時処理(処理X1, X2)の設定により処理が変化し得る。

【0022】2. 測定有効範囲判定付測定(図4)

201: 未知試料測定時の測定値有効範囲として、作成検量線における濃度あるいは吸光度の範囲を設定する。例えば、下限を吸光度0.05、上限を標準試料の最大濃度*1.1とする。

【0023】202: 未知試料を測定しその測定値と設定した有効範囲とを比較する。範囲内ならば次試料の測定に移行する。

【0024】203: 測定値>標準試料の最大濃度*1.1の場合、希釈処理を行い再測定205に移行する。

【0025】204: 測定値<吸光度0.05の場合、濃縮処理を行い再測定205に移行する。

【0026】205: 未知試料再測定。

【0027】206: 測定値と設定した有効範囲を再び比較する。範囲内ならば次試料の測定に移行する。

【0028】207: 再測定でも範囲外の場合、異常サンプルとして次試料測定に移行する。

【0029】3. 試料マトリクス干渉判定付測定(図5)

301: 回収率の許容範囲と既知濃度試料bの濃度及び異常サンプル時の処理(処理Y)を設定する。

【0030】302: 未知試料aの濃度を測定する。

【0031】303: 未知試料aに既知濃度試料bを添加した試料を測定する。

【0032】304: 回収率判定。回収率が許容範囲内ならば、次試料測定に移行する。回収率の算出は(1)式に従う。

【0033】305: 回収率が許容範囲外の場合、試料マトリクスによる干渉があると判断し、未知試料aを希釈処理の後測定する。

【0034】306: 希釈処理した未知試料aに既知濃度試料bを添加した試料を測定する。

【0035】307: 回収率再判定。回収率が許容範囲内になったら次試料測定に移行する。

【0036】

い判定基準(許容範囲)と許容範囲を外れたときに行う処理(処理Z)を設定する。例えば、許容範囲として変動幅 $\pm 15\%$ 、処理Zとして検量線再作成を設定する。

【0038】402: 設定された未知試料測定間隔ごとチェック試料の測定を行う。

【0039】403: チェック試料の測定値(濃度Cx)と許容範囲を比較する。変動幅が許容範囲内の場合(変動幅 ≤ 15)、次試料測定に移行する。

【0040】

5

$$\text{ここで、変動幅} = | (1 - C_x / C_0) * 100 | \quad (\%) \quad \dots (3)$$

ただし、 C_x : チェックに用いる試料の測定濃度値

C_0 : チェックに用いる試料の試料調製時の濃度あるいは初期測定時の濃度

404 : 許容範囲を外れた場合(変動幅>15)、設定された指示に従い検量線を再作成する。

【0041】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば原子吸光分析を行う場合において、従来、一連の測定が終了してから行っていた検量線の良否や測定値について行う判定を設定された判定値に基づきコンピュータが自動的に判定し、測定結果に対して測定者の要求する指示を自動的に実行させるので、測定開始後に人為的操作を要せずに再測定事項及び測定シーケンスの変更も含めた分析を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示すブロック図である。 *

6

*【図2】原子吸光度計の構成図である。

【図3】検量線の良否の判定及び設定された条件で測定するまでの過程を示すフローチャートである。

【図4】測定値の有効範囲を判定し、設定された測定処理を行う過程を示すフローチャートである。

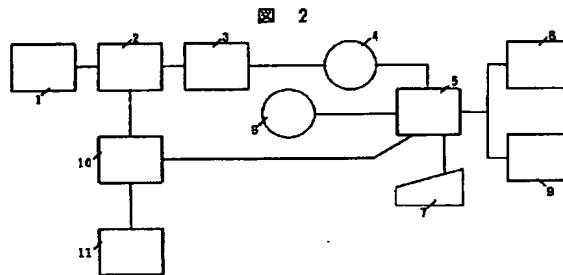
【図5】試料マトリックスの干渉の有無を判定して測定を行う過程を示すフローチャートである。

【図6】既知濃度のチェック試料を一定間隔ごとに測定することで測定環境の変化を判定し、設定された条件で測定するまでの過程を示すフローチャートである。

【符号の説明】

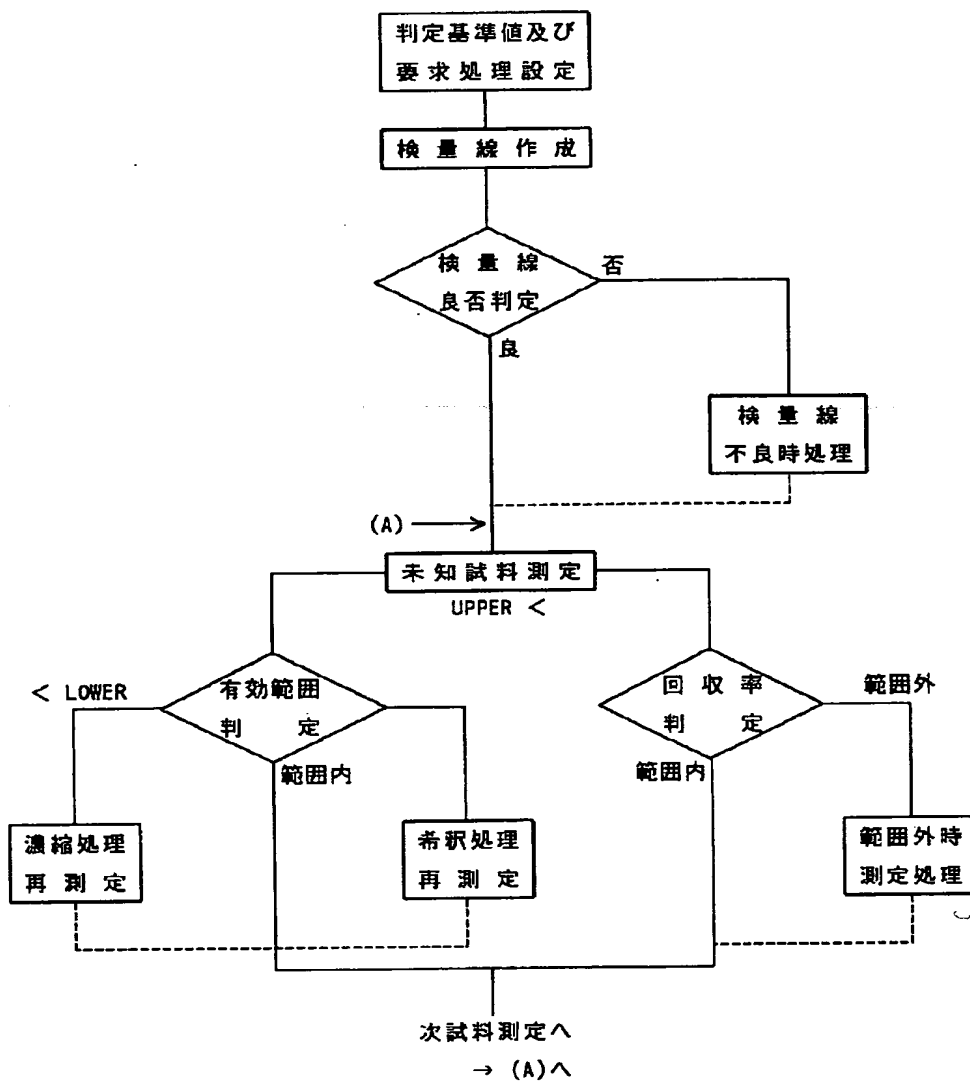
1…光源、2…原子化部、3…分光器、4…検知器、5…コンピュータ、6…波長駆動モータ、7…キーボード、8…CRT表示器、9…プリンタ、10…自動分取装置、11…試料。

【図2】



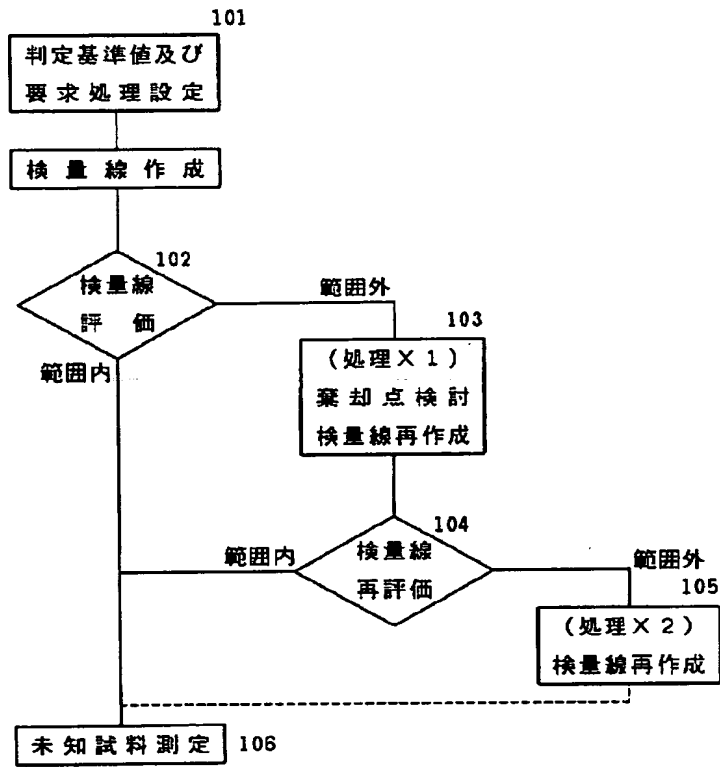
【図1】

図 1



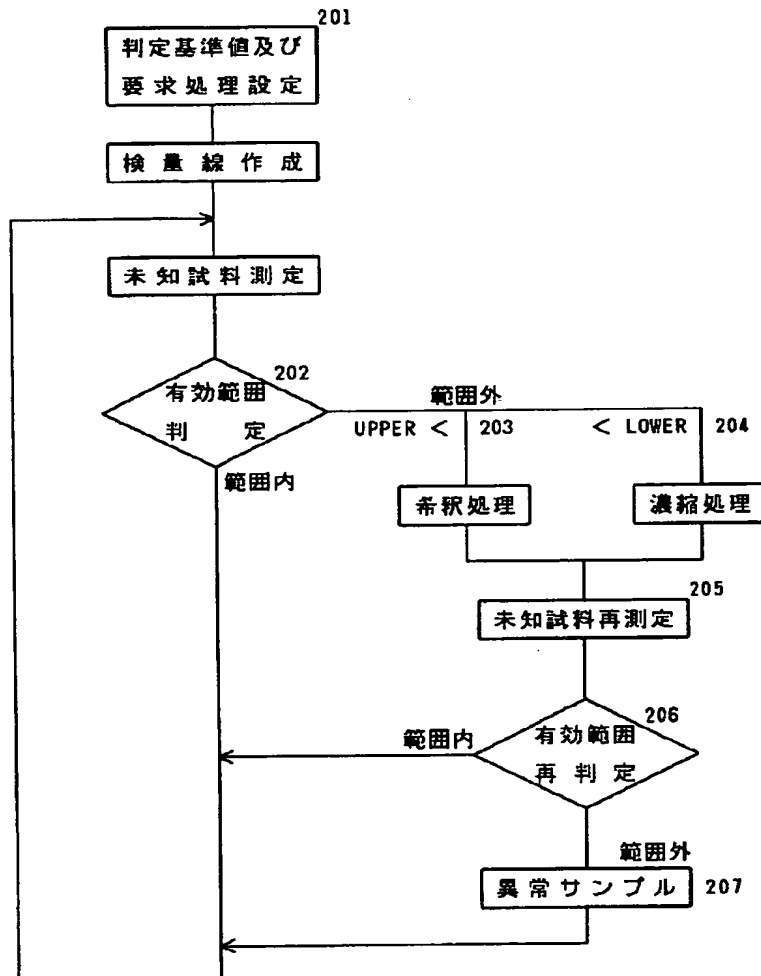
【図3】

図 3



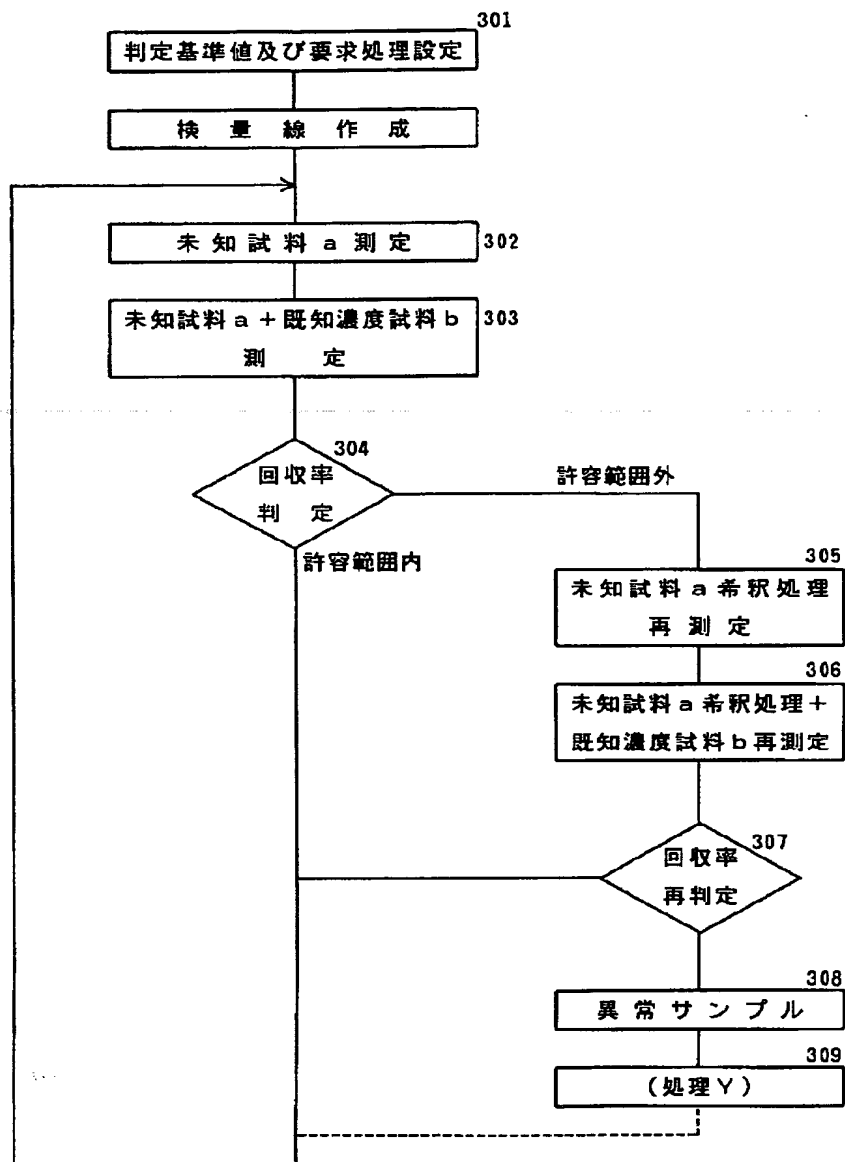
【図4】

図 4



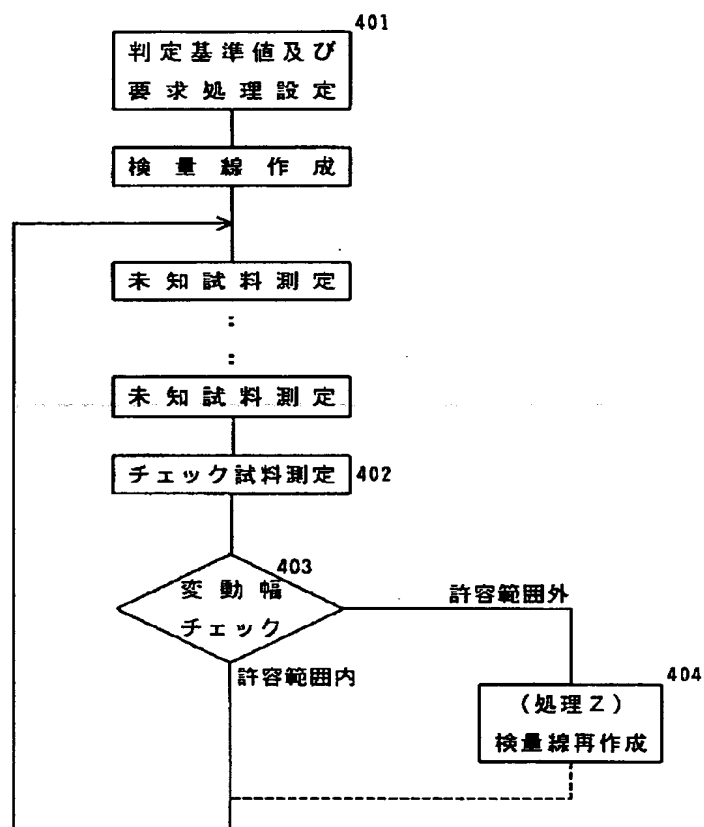
【図5】

図 5



【図6】

図 6



フロントページの続き

(72)発明者 福田 真人
茨城県勝田市堀口字長久保832番地2 日
立計測エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 戸辺 早人
茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立
製作所計測器事業部内